

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 35/587, C03C 14/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/21644
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Juni 1997 (19.06.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05571			(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. December 1996 (12.12.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 46 238.6 12. December 1995 (12.12.95) DE			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HINTERMAYER, Jochen [DE/DE]; Tittmoninger Strasse 20, D-83308 Trostberg (DE).			
(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).			

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SINTERED SILICON NITRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GESINTERTEM SILICIUMNITRID

(57) Abstract

By providing a new production process for sintered silicon nitride, the present invention takes into account that parts made of Si_3N_4 material are often used in temperature ranges below 1200 °C, and sometimes even below 500 °C, and therefore need not be designed for temperatures above 1200 °C. A thus adapted material is obtained by sintering a silicon nitride powder of less than 2 μm with 5 to 20 % by weight of one or several glass components having particles of the same size at temperatures below 1400 °C. It is essential that the glass components used, preferably alkali borate glasses, with a heat expansion coefficient α that matches the Si_3N_4 , have a transformation point T_g below 750 °C, and that the individual glass elements have a free enthalpy ΔG equal to at least 60 % of the free enthalpy of SiO_2 . Such economically produced Si_3N_4 parts most satisfactorily meet material quality requirements for low temperature uses, such as density, solidity and β -phase proportion.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung trägt durch die Bereitstellung eines neuen Herstellungsverfahrens für gesintertes Siliciumnitrid der Tatsache Rechnung, daß Si_3N_4 -Werkstoffteile vielfach in Temperaturbereichen Anwendung finden, die unter 1200 °C, z.T. sogar unter 500 °C, liegen, und die deshalb gar nicht für Temperaturen über 1200 °C ausgelegt sein müssen. Man erhält nun einen solchermaßen angepaßten Werkstoff, indem man Siliciumnitridpulver < 2 μm mit 5 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Glaskomponenten der selben Teilchengröße bei Temperaturen unterhalb 1400 °C sintert. Voraussetzung ist, daß die verwendeten Glaskomponenten, vorzugsweise Alkaliboratgläser, mit einem auf das Si_3N_4 abgestimmten Wärmedehnungskoeffizienten α einen Transformationspunkt T_g aufweisen, der unterhalb 750 °C liegt, sowie daß die einzelnen Glasbestandteile eine freie Enthalpie ΔG besitzen, die mindestens 60 % der freien Enthalpie des SiO_2 beträgt. Derart kostengünstig hergestellte Si_3N_4 -Teile erfüllen hinsichtlich Dichte, Festigkeit und β -Phasenanteil bestens die für niedrige Anwendungstemperaturen geforderten Werkstoffqualitäten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NR	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	IU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Eestland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von gesintertem Siliciumnitrid

Beschreibung

5

Siliciumnitrid hat aufgrund seiner hervorragenden Werkstoffeigenschaften in zahlreiche Gebiete der Technik Einzug gehalten. Ein echter Masseneinsatz mit großen Stückzahlen blieb ihm allerdings bislang verwehrt, da die Herstellung von Si_3N_4 -Teilen ¹⁰ außerordentlich aufwendig ist.

Dies liegt zu einem großen Teil an den Sinterbedingungen, die notwendig sind, um den Werkstoff während der letzten Phase des Herstellungsprozesses zu verdichten. In der Regel werden für ¹⁵ Siliciumnitrid Einsatzmöglichkeiten bei hohen Temperaturen von bis zu 1200°C , teilweise sogar bis zu 1400°C , angestrebt. Dies bedingt aber, daß die zur Sinterung verwendete oxidische Bin-
²⁰ dephase, typischerweise eine Glasphase, einen Transformationspunkt T_g aufweist, der oberhalb 1000°C liegen muß. Die physikalische Kenngröße T_g , die ein Maß für die Stabilität der erstarrten Glasschmelze ist, kennzeichnet die Übergangstemperatur, bei der sich die Viskosität des Glases - meist unter Druck - zu erniedrigen beginnt.

²⁵ Da die Sinterung erst bei einer genügend niedrigen Viskosität der Glasphase durchgeführt werden kann, muß die Temperatur zwischen 1750 und 2000°C liegen. Ein optimaler Sinterprozeß ist deshalb nur mit sehr großem Energieaufwand durchzuführen. Weitere aufwendige Voraussetzungen sind eine Schutzgasatmosphäre von reinster Qualität, wofür ein hermetisch abgeschlossener Ofen nötig ist, sowie eine Kapselung im Si_3N_4 -Pulverbett. In vielen Fällen muß außerdem eine Glasphase verwendet werden, die aus teuren Oxiden wie bspw. Seltenerdmetalloxiden besteht. Entscheidend für die Qualität des Sinterproduktes ist auch ein ³⁰ möglichst kleiner Temperaturgradient im Ofen, was oft eine aufwendige Regel- und Steuertechnik voraussetzt. Insgesamt ist ³⁵ also die Sinterung von Siliciumnitrid-Werkstoffen äußerst

- 2 -

kostenintensiv.

Betrachtet man aber demgegenüber die tatsächlichen Einsatzbedingungen verschiedener Werkstoffteile aus Siliciumnitrid, so zeigt sich, daß die maximalen Anwendungstemperaturen in vielen Fällen 750°C gar nicht überschreiten und in zahlreichen Fällen sogar unter 300°C liegen. Dennoch werden bisher auch die für diese niedrigen Temperaturbereiche bestimmten Teile bei den angegebenen und z.T. nur sehr aufwendig zu erfüllenden 10 Bedingungen gesintert.

Es hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von gesintertem Siliciumnitrid für Anwendungen bei geringeren Temperaturen 15 bereitzustellen. Dieses Verfahren soll es ermöglichen, aus Siliciumnitridpulver mit einer Teilchengröße < 2 µm und einer Glasphase oder deren Bestandteilen mit einer jeweiligen Teilchengröße < 2 µm, ohne großen energetischen und technischen Aufwand einen Werkstoff auf Basis von Si₃N₄ zu produzieren, der 20 bei Temperaturen unter 750°C eingesetzt werden kann, um diesen einer wirtschaftlichen Massenfertigung zuführen zu können.

Gelöst wurde diese Aufgabe, indem man dem Siliciumnitridpulver von 5 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% einer 25 oder mehrerer Glasphasen zusetzt, wobei der Transformationspunkt T_g der jeweiligen Glasphase unterhalb 750°C liegt und indem die Sinterung der Glasphase(n) mit dem Siliciumnitridpulver unterhalb von 1400°C durchgeführt wird.

30 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können die Glasphasen dem Siliciumnitridpulver als solche zugesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Bestandteile der Glasphasen einzeln zuzugeben. Typische Glasphasenbestandteile sind SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, Alkalimetalloxide wie etwa Li₂O, Na₂O oder K₂O und Erdalkalimetalloxide wie etwa MgO und CaO. Daneben können natürlich 35 auch andere Bestandteile vorhanden sein, vorausgesetzt, daß der Transformationspunkt T_g der Glasphase 750°C nicht über-

- 3 -

schreitet.

Betrachtet man die Transformationspunkte T_g der einzelnen Glasbestandteile (z.B. SiO_2 , Al_2O_3), so können diese durchaus weit über 1500°C liegen. Entscheidend für die Erfindung ist aber, daß der Transformationspunkt T_g der Gesamtheit der Phasenbestandteile 750°C nicht überschreitet.

10 Überraschend hat sich gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren nicht nur die genannten aufwendigen Bedingungen weitgehend umgangen werden können, sondern daß es auch möglich ist, bei erstaunlich niedrigen Druckverhältnissen bspw. < 10 bar zu sintern, was die Wirtschaftlichkeit weiter erhöht. Außerdem werden Werkstoffqualitäten erreicht, die hinsichtlich Bruchfestigkeit, Dichten und β -Phasenanteile des Siliciumnitrids den geforderten Ansprüchen, vor allem bei niedrigen Anwendungstemperaturen $< 750^\circ\text{C}$, mehr als genügen.

20 Wichtig ist, daß die verwendete Glaskomponente eine dem Si_3N_4 angepaßte Wärmedehnung aufweist, weshalb in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der lineare Wärmedehnungskoeffizient α der verwendeten Glasphase im Temperaturbereich unter 300°C zwischen $2,5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ und $7,0 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ liegen soll.

25 Die Glasphase(n) sollte(n) darüber hinaus vorzugsweise vornehmlich aus solchen oxidischen Komponenten aufgebaut sein, deren jeweilige freie Enthalpien ΔG (Bildungsenthalpien aus den Elementen bei 298 K) bei der erfindungsgemäßen Sintertemperatur unterhalb von 1400°C mindestens 60% der freien Enthalpie von SiO_2 , betragen. Die entsprechenden Enthalpienwerte sind der Literaturstelle I. Barin, O. Knacke: "Thermochemical properties of inorganic substances", Springer-Verlag 1973, zu entnehmen und sind durch diese Bezugnahme Bestandteil dieser 30 Anmeldung. Erfüllt wird diese Bedingung der Erfindung u.a. durch die Verwendung von Alkaliboratgläsern, insbesondere von Lithiumboratgläsern mit Anteilen an B_2O_3 , zwischen 65 und 75

- 4 -

Gew.-% und an Li₂O von 25 bis 35 Gew.-%. Geeignet im allgemeinen Sinn sind aber auch Borsilikatgläser. Für das vorliegende Verfahren haben sich insbesondere solche Glasphasen als besonders geeignet erwiesen, deren jeweiliger Transformationspunkt 5 T_g unter 550°C liegt.

Typischerweise erfolgt die Herstellung des Sinterwerkstoffes, indem das Siliciumnitridpulver mit den Glasbestandteilen (also z.B. SiO₂, B₂O₃ und Na₂O) oder zerkleinerten Glasbruchstücken in 10 Wasser mit einer Rührwerkskugelmühle auf eine Oberfläche von mindestens 12 m²/g BET (Brunnauer-Emmet-Teller) vermahlen wird, was einer allgemein üblichen Teilchengröße von < 2 µm entspricht, oder aber indem die beiden Pulverkomponenten mit den entsprechenden Partikelgrößen < 2 µm trocken gemischt werden, 15 und indem aus dem in beiden Fällen entstehenden Pulvergemenge ein Granulat gefertigt wird. Dieses wird anschließend zu einem Grünkörper verpreßt, der unter Stickstoff oder einem anderen geeigneten Inertgas im erfundungswesentlichen Temperaturbereich unter 1400°C, bevorzugt zwischen 1000 und 1300°C, ge- 20 sintert wird.

Für den sich dabei vollziehenden Übergang der α- in die β-Phase des Si₃N₄ sieht die Erfindung eine Sinterungsdauer von vorzugsweise 15 bis 120 Minuten vor.

25 Auf diese Weise erhält man je nach verwendeter Glasphase und abhängig vom vorgegebenen Anforderungsprofil hochfeste, dichte Werkstoffteile, die den unterschiedlichsten Verwendungszwecken im Temperaturbereich allgemein unter 750°C oder deutlich niedriger bestens gerecht werden. Der solchermaßen hergestellte Siliciumnitrid-Werkstoff findet vorzugsweise für Einsatztemperaturen bis 750°C Verwendung, im Falle der Alkaliboratgläser besonders bevorzugt bis 200°C. Geeignet ist der so hergestellte Werkstoff bspw. als Schleißteil oder als Kugellager.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit

- 5 -

ein gesintertes Siliciumnitrid-Werkstoffteil, umfassend Siliciumnitrid und von 5 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Glasphasen bezogen auf das Gewicht von Siliciumnitrid, wobei die Glasphasen einen Transformationspunkt T_g von unterhalb 750°C 5 aufweisen und wobei die Dichte des Werkstoffteils 95% der maximalen theoretischen Dichte ist. Die Festigkeit des Werkstoffteils beträgt vorzugsweise > 450 MPa, besonders bevorzugt > 600 MPa und am meisten bevorzugt > 750 MPa. Das Werkstoffteil enthält β -Siliciumnitrid in einem Anteil von vorzugsweise ≥ 80 10 Gew.-% bezüglich des gesamten Siliciumnitrids.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Vorteile des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens verdeutlichen.

- 6 -

BEISPIELE

Für die in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Versuche zur Herstellung von gesintertem Siliciumnitrid wurden folgende Komponenten verwendet:

Anteile [Gew.-%]	Siliciumnitrid	
	Silzot® 7038	Silzot® HQ
α-Phase	≥ 80	≥ 85
Stickstoff	38,5	38,7
Sauerstoff	0,7	0,65
andere Elemente	< 1,0	< 0,4

Silzot®: eingetragene Marke der SKW Trostberg AG

Anteile [Gew.-%]	Glastypen		
	Schott 8487	Schott Duran	Corning 7251
SiO ₂	75,1	79,7	78
Al ₂ O ₃	1,3	3,1	2
B ₂ O ₃	16,7	10,3	15
Na ₂ O	4,3	5,2	5
K ₂ O	1,4	n.b.	n.b.
MgO	0,4	0,9	n.b.
CaO	0,7	0,8	n.b.
Transformationspunkt T _g [°C]	523	568	543
Verarbeitungstemperatur WP [°C]	1 135	1 200	1 167
Wärmdehnungskoeffizient α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	4,0	3,2	3,7

n.b.: nicht bekannt

- 7 -

Beispiel 1

Die beiden Silzot®-Typen 7038 sowie HQ wurden entsprechend den beschriebenen Versuchen mit einer Rührwerkskugelmühle mit Glaspulver der Typen Schott 8487, Schott Duran oder Corning 7251 in Wasser auf eine Oberfläche von 12 m²/g BET vermahlen. Aus den Pulvergemengen wurden zunächst Granulate hergestellt, diese zu Grünkörpern verpreßt, die abschließend unter Stickstoffatmosphäre von 1200 mbar bei den jeweils angegebenen 10 Temperaturen gesintert worden sind. Zur Ermittlung der Parameter Festigkeit, Dichte und Anteil an β -Phase wurden aus den Sinterkörpern Biegebruchstäbe herausgearbeitet. Die Werte für die Festigkeit wurden durch einen 4-Punkt-Biegetest, σ_{4b} , Auflageabstand 40/20 mm bestimmt.

15

20

Versuchs-Nr.	Si ₃ N ₄ -Typ (Silzot®) [Gew.-%]	Glas-Typ [Gew.-%]	Sinterungs-Dauer [min]	Sinterungstemperatur T (°C)	Dichte [%]	Festigkeit [MPa]	β -Phase [Gew.-%]
1	HQ : 85	8487:15	60	1200	98	770	80
2	7038 : 85	Duran:15	45	1300	98	790	85
3	HQ : 87	7251:13	60	1320	99	810	90
4	HQ : 87	8487:13	60	1170	96	490	80

Beispiel 2

25

87 Gew.-% Silzot® HQ wurden in Wasser gemeinsam mit 13 Gew.-% oxidischer Komponenten entsprechend der Glaszusammensetzung Corning 7251 mit einer Rührwerkskugelmühle auf eine Oberfläche von 15 m²/g BET vermahlen. Die weitere Vorgehensweise entsprach der im Beispiel 1 beschriebenen. Die Sinterung wurde bei 1250°C 60 Minuten lang durchgeführt. Die untersuchten Biegebruchstäbe wiesen 98% der theoretischen Dichte und eine Festigkeit von 830 MPa auf. Der β -Phasenanteil betrug 85 Gew.-%.

35 Teile, die gemäß den Beispielen 1 und 2 hergestellt werden, können bei Temperaturen bis zu maximal 500°C, also bspw. als Einlaßventile in Verbrennungsmotoren für PKW eingesetzt wer-

- 8 -

den, weil der Transformationspunkt T_g der verwendeten Glasphasen jeweils oberhalb von 500°C liegt.

5 Beispiel 3

85 Gew.-% Silzot® 7038 wurden mit 15 Gew.-% eines Alkaliboratglases bestehend aus 73 Gew.-% B_2O_3 und 27 Gew.-% Li_2O entsprechend der Vorgehensweise in Beispiel 2 verarbeitet. Das Sinter 10 erfolgte unter Stickstoffdeckung über 2 Stunden lang bei 1000°C. Der Sinterkörper hatte bei einer relativen Dichte von 98% eine Biegebruchfestigkeit von 625 MPa. Da der Wärmedehnungskoeffizient der Glasphase mit $\alpha = 7,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ wesentlich größer ist als der von Siliciumnitrid ($\alpha = 3,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), ist in 15 diesem Fall die Einsatztemperatur für die gesinterten Werkstücke auf etwa 200°C zu beschränken.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gesintertem Siliciumnitrid aus Siliciumnitridpulver mit einer Teilchengröße < 2 μm und Glas oder dessen Bestandteilen mit einer jeweiligen Teilchengröße < 2 μm ,
dadurch gekennzeichnet,
daß dem Siliciumnitridpulver 5 bis 20 Gew.-% von einer oder mehreren Glasphasen zugesetzt werden, wobei der Transformationspunkt T_g der jeweiligen Glasphase unterhalb 750°C liegt und daß die Sinterung der Glasphase(n) mit dem Siliciumnitridpulver unterhalb von 1400°C durchgeführt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine oder mehrere Glasphasen eingesetzt werden, deren linearer Wärmedehnungskoeffizient α im Temperaturbereich unter 300°C zwischen $2,5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ und $7,0 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ liegt.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine oder mehrere Glasphasen eingesetzt werden, deren jeweiliger Transformationspunkt T_g unter 550°C liegt.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Glasphase ein Alkaliboratglas, vorzugsweise ein Lithiumboratglas, eingesetzt wird.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Lithiumboratglas mit 65 bis 75 Gew.-% B_2O_3 und 25 bis 35 Gew.-% Li_2O eingesetzt wird.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,

- 10 -

dadurch gekennzeichnet,
daß die Sinterung zwischen 1000 und 1300°C durchgeführt wird.

5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Sinterung 15 bis 120 Minuten lang durchgeführt wird.

10 8. Verwendung des nach den Ansprüchen 1 bis 7 gesinterten Siliciumnitrids als Werkstoff für Einsatztemperaturen bis 750°C, bevorzugt mit Alkaliboratglas als Glaphase bis 200°C.

15 9. Gesintertes Siliciumnitrid-Werkstoffteil, umfassend Siliciumnitrid und 5 bis 20 Gew.-% einer oder mehrerer Glasphasen bezogen auf das Gewicht von Siliciumnitrid, wobei die Glasphasen einen Transformationspunkt T_g von unterhalb 750°C aufweisen und wobei die Dichte des Werkstoffteils $\geq 95\%$ der maximalen theoretischen Dichte ist.

20 10. Werkstoffteil nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Festigkeit > 450 MPa beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat : Application No
PCT/EP 96/05571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B35/587 C03C14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 256 603 A (R.L. ANDRUS ET AL.) 26 October 1993 see column 2, line 18 - line 20; claims 1-4,6 see column 3, paragraph 1 ---	1-10
A	DATABASE WPI Week 8227 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-56413E XP002027511 & JP 57 088 081 A (HITACHI KK) , 1 June 1982 see abstract -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 March 1997	27.03.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Hauck, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 96/05571

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5256603 A	26-10-93	FR 2698092 A	20-05-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Ics Aktenzeichen
PCT/EP 96/05571

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C04B35/587 C03C14/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 256 603 A (R.L. ANDRUS ET AL.) 26. Oktober 1993 siehe Spalte 2, Zeile 18 - Zeile 20; Ansprüche 1-4,6 siehe Spalte 3, Absatz 1 ---	1-10
A	DATABASE WPI Week 8227 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 82-56413E XP002027511 & JP 57 088 081 A (HITACHI KK) , 1.Juni 1982 siehe Zusammenfassung -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

' Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
'1.' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. März 1997	27.03.97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hauck, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. es Aktenzeichen

PCT/EP 96/05571

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5256603 A	26-10-93	FR 2698092 A	20-05-94